

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072881

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/16
C08K 3/08
C08K 5/56
C08K 7/16

(21)Application number : 11-250326

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1999

(72)Inventor : FUKAYA JUICHI
SHIBAYAMA KOICHI
KOMIYA SANSHIRO

(54) POLYMER-METAL CLUSTER COMPLEX AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer-metal cluster complex containing nano-scale metal clusters uniformly dispersed in a matrix polymer without causing agglomeration of metal fine particles even at a high particle concentration by uniformly dispersing a specific metal cluster in a thermoplastic polymer matrix, etc., at a specific ratio.

SOLUTION: The objective complex is produced by uniformly dispersing (A) a metal cluster having particle diameter of $\leq 100\text{\AA}$ in (B) a thermoplastic polymer matrix or thermosetting polymer matrix at a volume ratio (A/B) of 0.01-3.0%. The complex is obtained by dissolving the component B in an organic solvent such as tetrahydrofuran, dissolving a metal complex such as a compound of formula (cod)PtMe(OSiPh₃) (cod is cyclooctadiene; Me is methyl; Ph is phenyl) in the above solution distilling out the organic solvent and converting the above metal complex into metal cluster preferably by reduction e.g. by hydrogen contact, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-72881
(P2001-72881A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
5/56		5/56	
7/16		7/16	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-250326	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成11年9月3日 (1999.9.3)	(72) 発明者	深谷 重一 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	柴山 晃一 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	小宮 三四郎 東京都小金井市中町2丁目24番16号 東京農工大学内
		Fターム (参考)	4J002 AA001 BG061 DA066 DA076 DA086 DA106 DA116

(54) 【発明の名称】 高分子-金属クラスタ複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属微粒子が高濃度であっても凝集を起こさずにナノスケールの金属クラスタが均一にマトリクス高分子中に分散する高分子-金属クラスタ複合体を提供する。

【解決手段】 熱可塑性高分子マトリクス中又は熱硬化性高分子マトリクス中に、粒径100Å以下の金属クラスタが、高分子マトリクスに対する体積分率0.01～3.0%で、均一に分散してなる高分子-金属クラスタ複合体。

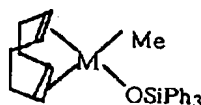
【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性高分子マトリクス中又は熱硬化性高分子マトリクス中に、粒径100Å以下の金属クラスタが、高分子マトリクスに対する体積分率0.01～3.0%で、均一に分散してなることを特徴とする高分子-金属クラスタ複合体。

【請求項2】 高分子-金属クラスタ複合体の製造方法であって、熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子を有機溶媒に溶解し、熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液を得る工程、金属錯体を、前記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液に溶解する工程、前記金属錯体を溶解した前記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液から前記有機溶媒を留去する工程、及び、前記金属錯体を還元し金属クラスタに変換する工程からなることを特徴とする高分子-金属クラスタ複合体の製造方法。

【請求項3】 金属錯体は、下記一般式(1)で表される有機シロキソ金属錯体であることを特徴とする請求項2記載の高分子-金属クラスタ複合体の製造方法。

【化1】



式中、Mは金属原子を示し、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【請求項4】 還元は、水素接触、加熱、電子線照射のいずれかによって行われることを特徴とする請求項2又は3記載の高分子-金属クラスタ複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子と特殊な有機金属錯体との複合体を還元することによって得られ、粒径100Å以下の金属クラスタが熱可塑性高分子マトリクス中又は熱硬化性高分子マトリクス中に均一に分散した高分子-金属クラスタ複合体に関する。

【0002】

【従来の技術】粒径がミクロンオーダーの金属微粒子を樹脂成型物に添加することにより、様々な機能が付与されることが従来より行われている。このような機能としては、例えば、抗菌性・防霉性・防臭性、難燃性、紫外線防止、蓄熱性、表面性の改善等が挙げられる。

【0003】一般に添加する金属微粒子の粒径をナノスケールまで小さくすると、微粒子を構成する原子のうち、表面に露出する原子の割合が大きくなっていく。このため物理的、化学的な活性が高くなり、ミクロンオーダーの金属微粒子を添加した場合は著しく性質が異なることが知られている。粒径がナノスケールの金属微粒子を添加した樹脂成型物は、その巨大な表面積を持つこと等もあいまって、触媒、熱交換材料、特異な導電材料、磁気材料、光電変換材料、生体材料、薬剤等への用途が

従来より試みられてきた。

【0004】ところが、金属微粒子はその高い活性のために、例えば空気中で発火、爆発したり、極めて酸化され易く、また微粒子同士が再焼結、凝集し、粒径が変化したりするというように、取り扱いが困難で、且つ物理的、化学的性質も変化するという問題のため、工業的にはその成果は極めて数少ないものであった。特に、平均粒径が200nm未満の金属超微粒子を用いた場合は、樹脂成型物に添加する際に金属超微粒子が成型物の作製時に凝集してしまい、均一に分散することが困難であった。

【0005】このため、金属超微粒子を高分子中に分散させる方法が色々と提案されている。例えば、欧州特許公開第318,196号公報には、重合可能なモノマーを非水溶媒で希釈溶液とし金属をコロイド化して、これを重合し、金属コロイドを含むポリマーを単離する方法が提案され、また米国特許第2,947,646号明細書にはプラスチックパウダー上に金属を蒸着し、このパウダーに添加剤、可塑剤を混合する方法が開示されている。また、更にシート上に金属を蒸着し、これを融解し、混合する方法も提案されている。

【0006】ところが従来の方法では、いずれも金属粒子の添加量が小さく、しかも決定的な問題点としては、高分子中に分散している金属粒子の粒子径は数百nmまでであって、これ以下に金属粒子を超微粒子化することはできなかった。

【0007】また樹脂成型物を作製する際の熔融混練工程等の工程において直接に金属超微粒子粉体を添加すると金属超微粒子が凝集してしまい、金属超微粒子を均一に分散させることができない。ところが成型時の原料である高分子中で直接金属超微粒子を作製すると均一な分散状態を実現できることが見いだされている。

【0008】特公平8-16177号公報では、金属錯体をモノマーに溶解し、これを重合・固化させた後、加熱還元をする方法により金属微粒子/高分子複合体を得ている。ところが、この方法では、樹脂に対する金属微粒子の体積分率は0.01%以下であり、金属の添加量が少なく、しかも決定的な問題点としては、重合系内において金属錯体を分散させているため、加熱条件、重合熱等により、高分子中に分散している金属錯体が凝集し易い。更に高温で金属錯体を、還元させるため、金属錯体が凝集し易く、金属粒子を析出させると、粒子径が数十nm以上のサイズの金属粒子も多数析出してしまふ。

【0009】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、金属微粒子が高濃度であっても凝集を起こさずにナノスケールの金属クラスタが均一にマトリクス高分子中に分散する高分子-金属クラスタ複合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

(3) 開2001-72881 (P2001-7FLA)

【0010】本発明は、熱可塑性高分子マトリクス中又は熱硬化性高分子マトリクス中に、粒径100Å以下の金属クラスタが、高分子マトリクスに対する体積分率0.01~3.0%で、均一に分散してなる高分子-金属クラスタ複合体である。以下に本発明を詳述する。

【0011】本発明の高分子-金属クラスタ複合体のマトリクスは熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子からなる。上記熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が挙げられる。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、AAS樹脂、AES樹脂、AS樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、エチレン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ブタジエン樹脂、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリパラメチルスルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリメチレンペンテン、メタクリル樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテル-ポリエステルエラストマ、ポリエーテル-ポリアミドエラストマ等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0012】上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、DFK樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラニン樹脂、ユリア樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。これら熱硬化性樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。更に、上記マトリクスとして用いる高分子としては、上記樹脂と併用して、メチルセルロース、エチルセルロース、アセテートプラスチック、酢酸セルロース等の天然高分子を用いてもよい。

【0013】本発明の高分子-金属クラスタ複合体は、粒径100Å以下の金属クラスタが、熱可塑性高分子マトリクス中又は熱硬化性高分子マトリクス中に分散している。上記金属クラスタに用いられる金属種としては特に限定されず、例えば、白金、銀、金、銅、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、チタン、ルテニウム等が挙げられる。

【0014】上記金属クラスタの粒径は、100Å以下である。上記金属クラスタの粒径が100Åを超えると得られる高分子-金属クラスタ複合体の表面積を充分大きくすることが困難である。好ましくは50Å以下であり、より好ましくは10Å以下である。

【0015】本発明の高分子-金属クラスタ複合体は、

上記金属クラスタが、高分子マトリクスに対する体積分率0.01~3.0%で、均一に分散してなる。本明細書において、「0.01~3.0%」とは0.01%を超えて3.0%以下である範囲をいう。体積分率が0.01%以下であると、金属クラスタの量が充分でなく、高分子-金属クラスタ複合体の表面積を充分大きくすることが困難であり、3.0%を超えると金属クラスタが凝集しやすい。

【0016】本発明の高分子-金属クラスタ複合体は、ある特殊な有機金属錯体を用い、熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子を有機溶媒に溶解した熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液に、その金属錯体を溶解し、その後有機溶媒を留去し、金属錯体を還元し金属クラスタに変換することにより製造され、本発明の製造方法により製造されるのが好ましい。

【0017】本発明の製造方法は、高分子-金属クラスタ複合体の製造方法であって、熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子を有機溶媒に溶解し、熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液を得る工程、金属錯体を、前記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液に溶解する工程、前記金属錯体を溶解した前記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液から前記有機溶媒を留去する工程、前記金属錯体を還元し金属クラスタに変換する工程からなる高分子-金属クラスタ複合体の製造方法である。

【0018】本発明の製造方法においては、まず、熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子を有機溶媒に溶解する。上記熱可塑性高分子又は熱硬化性高分子としては、上述した熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メタクレゾール、オルトクロロフェノール、トルエン、クロロホルム等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0019】本発明の製造方法においては、次いで、金属錯体を、上記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液に溶解し、その後、金属錯体を溶解した熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液から有機溶媒を留去し、最後に、金属錯体を還元し金属クラスタに変換する。

【0020】上記金属錯体としては、M-O-Si結合(Mは金属原子)を持ち、金属原子に有機基がσ結合しており、更にシクロオクタジエンがπ電子による配位を行っているものが好ましい。

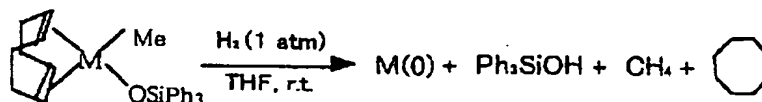
【0021】上記金属錯体としては、単核錯体MMe(OSiPh₃)(cod)が挙げられ、これは、MMeCl(cod)とNaOSiPh₃とのメタセシス反応により合成される(Mは金属原子、Meはメチル基)。これをTHF溶液中1℃で1気圧の水素と反応させると、下記反応式で表されるように、配位子の水素化

(4) 開2001-72881 (P2001-7) 撮録

及び水素分解が起こり、メタン、シクロオクタン及びシラノールの生成を伴い、0価の金属微粒子が生成する。

【0022】

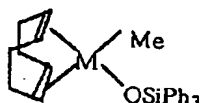
【化2】



【0023】上記金属錯体としては、下記一般式(1)で表される有機シロキソ錯体が好適に用いられる。

【0024】

【化3】



【0025】式中、Mは金属原子を示し、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。上記一般式(1)で表される金属錯体と類似するがシロキソ基を持たない錯体の水素還元性は、

- 1) $\text{MMe}_2(\text{cod})$ は水素と全く反応せず、
- 2) $\text{MMe}(\text{OPh})(\text{cod})$ はシロキソ基をもった錯体に比べ水素化速度が遅いといった問題点がある。

【0026】 $\text{MMe}(\text{OSiPh}_3)(\text{cod})$ のように、 $\text{M}-\text{O}-\text{Si}$ 結合(Mは金属原子)を持ち、金属原子に有機基がσ結合しており、更にシクロオクタジエンがπ電子による配位を行っているのが特徴である特殊な有機金属錯体を用いると、常温、常圧で水素と反応させるだけで、容易に水素分解が起こり、効率よく金属超微粒子を生成させることができる。

【0027】この反応性を利用し、高分子マトリックス中に上記有機シロキソ錯体を分散させたものを水素と接触させ、反応を行うとポリマー中で、100Å以下の均一な金属超微粒子が高分子マトリックス中に均一に分散した高分子-金属クラスタ複合体ができる。

【0028】上記有機シロキソ錯体の還元による高分子マトリックス中での金属クラスタの分散系は、水素により還元する際に高温にする必要がなくなると、均一な微粒子が得られること等のこれまでに公知の方法には見られない特徴を有する。

【0029】上記金属錯体の金属種としては特に限定されず、例えば、白金、銀、金、銅、パラジウム、ロジウム、ニッケル、亜鉛、チタン、ルテニウム等が挙げられる。

【0030】上記金属錯体を溶解した上記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液から上記有機溶媒を留去する方法としては、特に限定されず、例えば、上記金属錯体を溶解した上記熱可塑性高分子溶液又は熱硬化性高分子溶液を排風オープン中に静置し、排風オープン中で上記有機溶媒を留去する方法等が挙げられる。上記排風オープンの温度としては用いる有機溶媒により適宜選択することができるが、20~40℃であるのが好まし

い。

【0031】本発明の製造方法において、上記金属錯体を還元する方法としては特に限定されず、例えば、水素接触、加熱、電子線照射等が挙げられる。このうち水素接触が好ましい。水素接触は、常温、常圧下という穏和な条件で行うため、金属クラスタの凝集が起こり難く、ナノスケールの金属クラスタがマトリックス中に均一に分散した複合体が得られ易い。

【0032】本発明の高分子-金属クラスタ複合体の製造方法は湿式であり、上記のような特殊な有機金属錯体を用いることができ、これにより還元法としても常温、常圧下での水素接触という穏和な条件を用いることができる。このため、金属クラスタの凝集が起こり難く、ナノスケールの金属クラスタが高分子マトリックス中に均一に分散した複合体が得られる。

【0033】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

- 1) ポリメチルメタクリレート(PMMA) 4.65g をテトラヒドロフラン(THF) 41.86gに溶解し、PMMAの10wt% THF溶液を作成する。
- 2) アルゴン雰囲気下において有機シロキソ白金錯体(cod) $\text{PtMe}(\text{OSiPh}_3)$ 141mgをスターラチップが入ったナスフラスコに分取する。
- 3) ナスフラスコにゴム栓をして1)で作成したPMMAの10wt% THF溶液をシリンジで注入する。
- 4) 12時間スターラで常温にて攪拌する。
- 5) 反応液を直径10cmのテフロン(登録商標)シャーレに投入し、蓋をして、40℃の排風オープンにて24時間キャストする。この結果、薄い褐色の膜が得られた。
- 6) 得られた膜をデシケータに置いて水素雰囲気下にし、水素と常温常圧で12時間接触させた。これにより、膜の色が濃くなった。
- 7) デシケータから膜を取り出し、真空オープンにて真空乾燥した。
- 8) 膜厚500μm、金属Pt濃度0.047vol%のPMMA膜が得られた。

【0034】実施例2

実施例1の5)において水素還元でなく、電子線照射(300KV/500Gy)により還元したこと以外は実施例1と同様にして金属Pt濃度0.047vol%のP

(5) 開2001-72881 (P2001-7恋A)

MMA膜を得た。

【0035】実施例3

実施例1の5)において水素還元でなく、加熱(100℃/1時間)により還元したこと以外は実施例1と同様にして金属Pt濃度0.047vol%のPMMA膜を得た。

【0036】実施例4

実施例1の2)において有機シロキソ白金錯体(cod)PtMe(OSiPh₃)の重量を1410mgにしたこと以外は実施例1と同様にして金属Pt濃度0.47vol%のPMMA膜を得た。

【0037】比較例1

減圧蒸留により精製したメチルメタクリレート(モノマー:MMA)に白金アセチルアセトナート(金属錯体:Pt-AA)及び過酸化ベンゾイル(開始剤)を溶解し、70℃で約35分加熱したあと、ガラス製鋳型に移し更に45℃で24時間加熱して、黄色透明のポリメチルメタクリレート(PMMA)/Pt-AA複合体を得た。これを更に140℃で1時間熱処理することにより褐色透明のPMMA/Ptクラスタ複合体(金属Pt濃度0.47vol%)を得た。

【0038】以上の実施例・比較例について以下の評価を行った。

評価

- 1)電子顕微鏡(TEM)観察により、平均粒径と分散度を観察した。
- 2)還元率については電子分光法(ESCA)にて確認した。

【0039】

【表1】

	粒径(nm)	分散	還元率
実施例1	1~5	均一	0.87
実施例2	2~7	均一	0.79
実施例3	4~9	均一	0.65
実施例4	3~8	均一	0.85
比較例1	9~50	不均一	0.36

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、高分子マトリクス中での金属クラスタの分散系は、常温・常圧の水素接触により還元することができ、還元時に高温にする必要がなく、金属微粒子の凝集も起こらず、粒径100Å以下の均一な微粒子が高分子マトリクス中に均一に分散した高分子-金属クラスタ複合体を得ることができる。また金属微粒子が高濃度であっても凝集を起こさず、ナノスケールの金属クラスタが均一にマトリクス高分子中に分散する高分子-金属クラスタ複合体を得ることができる。